

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09017685

PUBLICATION DATE : 17-01-97

APPLICATION DATE : 27-06-95

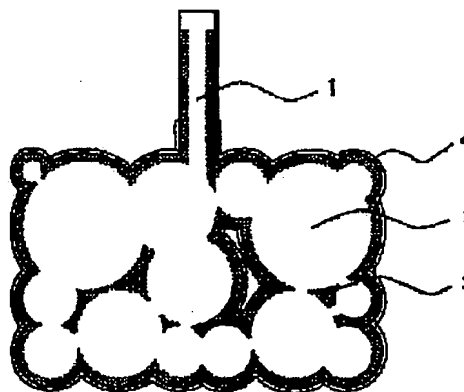
APPLICATION NUMBER : 07161051

APPLICANT : MURATA MFG CO LTD;

INVENTOR : HAYASHI MIKIO;

INT.CL. : H01G 4/12 // H01G 9/052

TITLE : CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a capacitor, which excels in productivity, is small in size and has a large capacity, and its manufacture, without necessitating a complicated manufacturing process.

CONSTITUTION: A capacitor is provided with a porous sintered body 2 composed of metal whose major component is titanium, a dielectric film 3, which is formed on the surface of the sintered body and contains composite oxide expressed by a general formula, $ATiO_3$, where A is Ba or Sr, as the major component, conductor or semiconductor formed on the surface of the dielectric film and a counter electrode which allows continuity with the conductor or semiconductor and faces the sintered body. The porosity of the sintered body is 20% or more. The composite oxide film expressed by the formula on the surface of the sintered body is formed as the dielectric film 3 by impregnating the sintered body in the aqueous solution that contains strontium or barium, performing hydrothermal treatment at a prescribed temperature. Then, the capacitor is formed by forming the conductor or semiconductor electrode 4 on the surface of the oxide film and forming the counter electrode that allows continuity with the electrode and faces the sintered body.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-17685

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 G 4/12 | 3 4 0 | | H 0 1 G 4/12 | 3 4 0 |
| // H 0 1 G 9/052 | | | 9/05 | K |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-161051

(22)出願日 平成7年(1995)6月27日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所
京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 内藤 康行
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

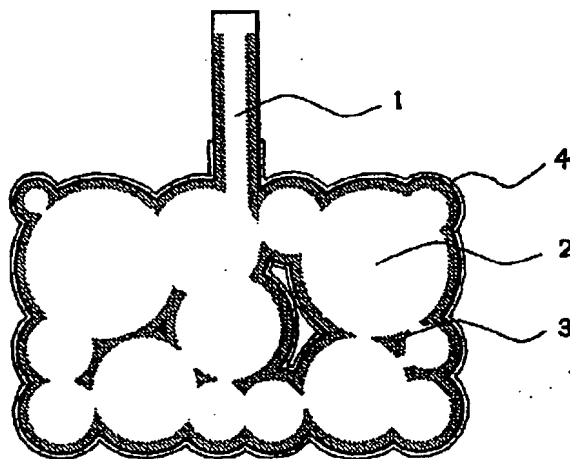
(72)発明者 林 幹生
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(54)【発明の名称】 コンデンサおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 複雑な製造工程を必要とせず、生産性に優れ、かつ、小型で大容量のコンデンサとその製造方法を提供する。

【構成】 チタンを主成分とする多孔性の焼結体2と、該焼結体表面に形成された一般式 $ATiO_3$ で表される複合酸化物を主成分とする誘電体膜3と、該誘電体膜表面に形成された導体または半導体と、該導体または半導体と導通し、前記焼結体と対向する対向電極とを備え、前記焼結体の気孔率が20%以上のコンデンサである。このコンデンサは、前記焼結体を、ストロンチウムまたはバリウムを含有する水溶液に浸漬して、所定の温度で水熱処理することにより、前記焼結体表面に誘電体膜3として、前記式で表される複合酸化物膜を形成した後、該酸化物膜の表面に導体または半導体の電極4を形成し、その後、該電極と導通し、前記焼結体と対向する対向電極を形成する製造方法をとる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンを主成分とする金属よりなる多孔性の焼結体と、該焼結体の表面の少なくとも一部に形成された一般式 $ATiO_3$ （但し、AはBaまたはSr）で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする誘電体膜と、該誘電体膜の表面に形成された導体または半導体と、該導体または半導体と導通し、前記焼結体と対向する対向電極とを備え、前記多孔性の焼結体の気孔率が20%以上であることを特徴とするコンデンサ。

【請求項2】 チタンを主成分とする金属よりなる多孔性の焼結体を、少なくともストロンチウムまたはバリウムを0.1モル/リットル以上含有するpH13以上の水溶液に浸漬して、100℃以上の温度を加えて水熱処理することにより、前記焼結体の表面に誘電体膜として、一般式 $ATiO_3$ （但し、AはBaまたはSr）で表されるペロブスカイト型複合酸化物膜を形成した後、該ペロブスカイト型複合酸化物膜の表面に導体または半導体の電極を形成し、その後、該電極と導通し、前記焼結体と対向する対向電極を形成することを特徴とするコンデンサの製造方法。

【請求項3】 焼結体を水溶液に浸漬して水熱処理する工程において、前記水溶液中に配設された電極と前記焼結体の間に通電する電解処理を、前記水熱処理とともに行うことを特徴とする請求項2記載のコンデンサの製造方法。

【請求項4】 チタンを主成分とする多孔性の焼結体は、平均粒径150 μm 以下の金属粉末を真空度 1×10^{-4} torr以下の真空中で、500～1000℃の温度で焼結させたものであることを特徴とする請求項2記載のコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、コンデンサに関し、詳しくは、小型で大きな静電容量を得ることが可能なコンデンサとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の小型大容量コンデンサとしては、例えば、タンタル電解コンデンサやアルミニウム電解コンデンサなどの電解コンデンサが知られている。

【0003】タンタル電解コンデンサは、金属タンタルの陽極酸化皮膜を誘電体として利用したコンデンサであり、長寿命であること、温度特性が良好であること、小型化できること、周波数特性が比較的良好であることなどの特徴を有している。

【0004】また、アルミニウム電解コンデンサは、上記のタンタル電解コンデンサよりも大きな静電容量を得ることができるという特徴を有しており、電源回路などに広く用いられている。

【0005】さらに、上記の電解コンデンサのほかに、小型大容量コンデンサとして、積層セラミックコン

デンサが広く用いられている。この積層セラミックコンデンサは周波数特性が良好であること、絶縁抵抗が高いこと、単位体積当たりの静電容量が大きいことなどの特徴を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、タンタル電解コンデンサにおいては、タンタルの地金が高価であるため、製品であるコンデンサが高価なものになるという問題点があり、また、構造的に単一酸化物層を誘電体層に使用しているため、誘電体層を高誘電率化することが困難であり、大容量化には限界があるという問題点がある。

【0007】また、アルミニウム電解コンデンサにおいては、アルミニウムの陽極酸化膜を誘電体層として利用しているが、漏れ電流が大きく、寿命が短いという問題点がある。

【0008】さらに、上記のいずれの電解コンデンサにも極性があり、電気、電子回路に組み込む工程で、その方向（極性）を識別して組み込まなければならないため、実装工程での作業性が悪いという問題点がある。

【0009】また、積層セラミックコンデンサにおいては、小型、大容量化を図るために、誘電体の厚みを薄くする試みがなされているが、1 μm を下回る誘電体の厚さで良好な積層構造を実現することはできていない。

【0010】そこで本発明の目的は、上記問題点を解決するものであり、複雑な製造工程を必要とせず、生産性に優れ、かつ、小型で大容量のコンデンサとその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、請求項1において、コンデンサは、チタンを主成分とする金属よりなる多孔性の焼結体と、該焼結体の表面の少なくとも一部に形成された一般式 $ATiO_3$ （但し、AはBaまたはSr）で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする誘電体膜と、該誘電体膜の表面に形成された導体または半導体と、該導体または半導体と導通し、前記焼結体と対向する対向電極とを備え、前記多孔性の焼結体の気孔率が20%以上であることを特徴とするものである。

【0012】また、請求項2において、コンデンサの製造方法は、チタンを主成分とする金属よりなる多孔性の焼結体を、少なくともストロンチウムまたはバリウムを0.1モル/リットル以上含有するpH13以上の水溶液に浸漬して、100℃以上の温度を加えて水熱処理することにより、前記焼結体の表面に誘電体膜として、一般式 $ATiO_3$ （但し、AはBaまたはSr）で表されるペロブスカイト型複合酸化物膜を形成した後、該ペロブスカイト型複合酸化物膜の表面に導体または半導体の電極を形成し、その後、該電極と導通し、前記焼結体と対向する対向電極を形成することを特徴とするものである。

る。

【0013】また、請求項3において、コンデンサの製造方法は、焼結体を水溶液に浸漬して水熱処理する工程において、前記水溶液中に配設された電極と前記焼結体の間に通電する電解処理を、前記水熱処理とともに行うことを特徴とするものである。

【0014】また、請求項4において、コンデンサの製造方法は、チタンを主成分とする多孔性の焼結体は、平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下の金属粉末を真空度 $1\times 10^{-4}\text{torr}$ 以下の真空中で、 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で焼結させたものであることを特徴とするものである。

【0015】

【作用】本発明のコンデンサにおいては、チタンを主成分とする金属よりなる多孔性の焼結体の表面に、一般式 ATiO_3 （但し、AはBaまたはSr）で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする誘電体膜が形成され、さらにこの誘電体膜上に導体または半導体からなる電極が形成されているため、焼結体を大型化することなく、電極となる焼結体の表面積、および導体または半導体からなる電極の表面積を増大させることが可能になる。したがって、コンデンサ全体を大型化することなく、大きな静電容量を実現することができる。

【0016】そして、多孔性の焼結体においては、その気孔率を20%以上とすることにより、実質的な比表面積が大きくなり、静電容量が増す。また、誘電体膜の成膜や導体または半導体からなる電極の形成を容易に行うことができる、また、本発明のコンデンサの製造方法においては、焼結体を、所定の条件下で水熱処理を施すことにより、容易かつ確実に、任意の形状の焼結体表面に誘電特性に優れたペロブスカイト複合酸化物を形成することができる。

【0017】さらに、焼結体を水熱処理する工程において、前記水熱処理液（アルカリ性水溶液）中に電極を浸漬し、焼結体と電極との間に通電する電解処理を水熱処理と同時に施すことにより、さらに効率よくペロブスカイト複合酸化物を形成することができる。

【0018】

【実施例】本発明の実施例を図面を参照して説明する

図1は本発明のコンデンサの多孔性の焼結体部分の拡大断面図である。1は埋設されたチタンワイヤー、2は多孔性の焼結体、3は焼結体表面に形成された誘電体膜、4は誘電体膜表面に形成された導体または半導体からな

①静電容量（周波数 1kHz 、電圧 1Vrms ）： $10.2\mu\text{F}$

② $\tan\delta$ （同上）： 5.6%

③絶縁抵抗（電圧 6.3Vdc 、 120 秒後）： $1.3\times 10^7\Omega$

（実施例2）まず、実施例1と同様の方法で多孔性の焼結体を得た。

【0026】そして、図3に示す装置を用いて、この多孔性の焼結体に電解処理により誘電体膜を形成した。すなわち、 0.5 モル／リットルの水酸化バリウム水溶液

る電極、をそれぞれ示している。

【0019】図2は本発明のコンデンサの断面図である。1はチタンワイヤー、5は多孔性の焼結体からなるコンデンサ素子、6はグラファイト層、7は銀電極層、8はリード線、9ははんだ、10は外装樹脂、をそれぞれ示している。

【0020】図3は多孔性の焼結体に誘電体膜を形成する装置の概略図である。2は多孔性の焼結体、11はフッ素樹脂製ビーカー、12は水熱処理溶液、13は白金板、14はオートクレーブ、15は直流電源、16は白金線、をそれぞれ示している。（実施例1）まず、チタン金属からなる多孔性の焼結体を得た。すなわち、平均粒径 $50\mu\text{m}$ のチタン金属粉末を円柱状に成形した。この際、一方の電極取り出しリード線としてチタンワイヤーの一部をチタン金属粉末に埋設して成形した。その後、この成形体を $5\times 10^{-6}\sim 3\times 10^{-7}\text{torr}$ の真空中、 800°C の温度で焼成して、多孔性の焼結体を得た。

【0021】次に、この多孔性の焼結体を、 0.5 モル／リットルの水酸化ストロンチウム水溶液を水酸化ナトリウムを用いて $\text{pH}14$ に調整した水熱処理溶液に浸漬し、 150°C の温度で60分間保持して水熱処理を行い、図1に示すように、多孔性の焼結体2の表面に厚さ約 $0.3\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウム多結晶薄膜からなる誘電体膜3を直接形成した。

【0022】さらに、前記チタン酸ストロンチウム薄膜を形成した焼結体を硝酸マンガ溶液に浸漬し、その後、温度 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ で熱処理してチタン酸ストロンチウム薄膜の表面に二酸化マンガ層を形成し、多孔性の焼結体2、誘電体膜3、導体または半導体からなる電極4およびチタンワイヤー1で構成されたコンデンサ素子5を作製した。

【0023】その後、通常の固体電解コンデンサと同様、図2に示すように、順次、コンデンサ素子5に対し、グラファイト層6を設け、さらに、銀電極層7を設けて対向電極を形成し、他方のリード線8をはんだ9によって取り付け、外装樹脂10を施してコンデンサとした。

【0024】このようにして作製したコンデンサについて、静電容量、 $\tan\delta$ 、絶縁抵抗を測定したところ、以下のような結果が得られた。

【0025】

を、水酸化ナトリウムを用いて $\text{pH}13.5$ に調整した水熱処理溶液12を準備した。次に、フッ素樹脂製ビーカー11内で、この水熱処理溶液12に多孔性の焼結体2および白金板13を浸漬した。それとともに、オートクレーブ14を密閉したときにも、外部の直流電源15

から、多孔性の焼結体2および白金板13に電力を供給することができるように、あらかじめ配線しておいた一対のフッ素樹脂コートをした白金線16を、多孔性焼結体2および白金板13に接続した。そして、フッ素樹脂製ビーカー11内の水熱処理溶液12中に、多孔性の焼結体2と白金板13が浸漬された状態でオートクレーブ14を密閉した。

【0027】この状態で150℃まで昇温し、その後60分間、この温度に保持して、水熱処理を行うと同時に、多孔性の焼結体2と白金板13の間に直流電圧10Vを印加して定電圧電解処理を施した。次に、処理後の多孔性の焼結体2を蒸留水中で十分に超音波洗浄した後、120℃で60分間乾燥した。

①静電容量(周波数1kHz, 電圧1Vrms): 6.1μF

②tanδ(同上): 7.4%

③絶縁抵抗(電圧6.3Vdc, 120秒後): $1.1 \times 10^7 \Omega$

(実施例3) まず、チタン金属からなり、種々の気孔率を有する多孔性の焼結体を得た。すなわち、平均粒径50μmのチタン金属粉末を円柱状に、表1に示す密度にてそれぞれ成形した。この際、一方の取り出しリード線として、チタンワイヤーの一部をチタン金属粉末に埋設して成形した。この成形体を、 5×10^{-6} torr以下の真空中で、表1に示す焼成温度で焼成して、多孔性の焼結体を得た。得られた焼結体の密度を測定して気孔率を算出した。

【0031】次に、この多孔性の焼結体の表面に誘電体膜を形成した。すなわち、0.5モル/リットルの水酸化バリウムまたは水酸化ストロンチウム、さらに水酸化バリウムと水酸化ストロンチウムを0.25モル/リットルずつ混合した水溶液を、水酸化ナトリウムを用いてpH13.5に調整した水熱処理溶液を準備した。次に、実施例2と同様にして、水熱処理、定電圧電解処理を施して多孔性の焼結体の表面にチタン酸ストロンチウム薄膜を形成し、その後、超音波洗浄した後、乾燥を行

【0028】この方法により、多孔性の焼結体2の全表面に誘電体膜である厚さ1.0μmのチタン酸バリウム多結晶薄膜を形成した。なお、実施例1のような電解処理を伴わない水熱処理のみの誘電体膜の形成方法では、膜厚約0.5μm以上まで形成させるのに、数時間から数十時間を要するのに対して、この実施例2のように、電解処理を伴う誘電体膜の形成方法によれば、膜厚が数μmの誘電体膜を数時間で形成することができた。

【0029】このようにして、誘電体膜を形成した後、実施例1と同様な工法によってコンデンサを作製した、そして、静電容量、tanδ、絶縁抵抗を測定したところ、以下のような結果が得られた。

【0030】

った。

【0032】このようにして誘電体膜を形成した後、さらに、電極として、実施例1と同様にして、誘電体膜の表面に半導体の二酸化マンガ層を形成し、コンデンサ素子を作製した。

【0033】その後、通常の固体電解コンデンサと同様に、順次、グラファイト層、銀電極層を設けて外部電極を形成し、他方のリード線をはんだによって取り付け、外装樹脂を施してコンデンサとした。

【0034】以上のようにして作成したコンデンサについて静電容量(周波数1kHz, 電圧1Vrms)、tanδ(周波数1kHz, 電圧1Vrms)、絶縁抵抗(電圧6.3Vdc, 120秒後)を測定したところ、表1のような結果が得られた。なお、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0035】

【表1】

| 試料 No. | 成形 密度 (g/cm ³) | 焼成 温度 (℃) | 気孔率 (%) | 水酸 化物 | 静電 容量 (μF) | tanδ (%) | 絶縁 抵抗 (Ω) |
|-----------|----------------------------------|-----------------|------------|----------|------------------|-------------|-------------------|
| 1 | 2.9 | 900 | 29.8 | Sr | 2.2 | 3.4 | 1.2×10^6 |
| 2 | 2.9 | 1000 | 27.6 | Sr | 2.0 | 3.2 | 1.2×10^6 |
| * 3 | 2.9 | 1100 | 21.2 | Sr | 1.8 | 3.2 | 1.5×10^6 |
| 4 | 3.2 | 900 | 23.0 | Ba | 5.3 | 6.3 | 1.3×10^7 |
| 5 | 3.2 | 1000 | 20.4 | Ba | 4.9 | 6.0 | 1.4×10^7 |
| * 6 | 3.2 | 1100 | 17.3 | Ba | 2.6 | 4.1 | 2.7×10^7 |
| 7 | 3.4 | 900 | 21.1 | Ba+Sr | 7.2 | 5.8 | 1.8×10^7 |
| * 8 | 3.4 | 1000 | 17.4 | Ba+Sr | 3.8 | 3.9 | 3.5×10^7 |
| * 9 | 3.4 | 1100 | 15.7 | Ba+Sr | 3.1 | 4.0 | 4.3×10^7 |

【0036】表1から明らかなように、多孔性の焼結体の気孔率は20%以上であることが望ましい。これより小さな気孔率を持つ多孔性の焼結体では実質的な比表面積が小さくなるため、同じ組成の誘電体膜で得られるコンデンサの静電容量が小さくなり好ましくない。

【0037】(実施例4) 平均粒径がそれぞれ30 μ m、50 μ m、150 μ m、300 μ mのチタン金属粉末を用い、表2に示す種々の焼成温度と真空度で、それ以外は実施例1と同様な工法によって、多孔性の焼結体を作製した。

【0038】さらに、チタン酸ストロンチウムからなる誘電体膜の形成からコンデンサの作製まで、実施例2と同様な電解処理を伴う誘電体膜の形成方法により、コンデンサを作成した。

【0039】表2にこれらのコンデンサの測定結果を示す。なお、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外である。

【0040】

【表2】

| 試料No. | 平均粒径 (μ m) | 焼成温度 ($^{\circ}$ C) | 到達真空度 (torr) | 静電容量 (μ F) | $\tan \delta$ (%) | 絶縁抵抗 (Ω) |
|-------|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| *1 | 30 | 450 | 3×10^{-7} | 5.1 | 9.7 | 1.3×10^4 |
| 2 | 30 | 500 | 3×10^{-7} | 4.5 | 4.9 | 4.3×10^7 |
| 3 | 30 | 600 | 3×10^{-7} | 4.2 | 4.2 | 4.7×10^7 |
| 4 | 50 | 700 | 3×10^{-7} | 2.5 | 3.4 | 1.0×10^8 |
| 5 | 50 | 700 | 5×10^{-6} | 2.4 | 3.4 | 1.1×10^8 |
| 6 | 50 | 700 | 7×10^{-5} | 2.4 | 3.5 | 1.1×10^8 |
| 7 | 50 | 700 | 1×10^{-4} | 2.2 | 3.1 | 1.2×10^8 |
| *8 | 50 | 700 | 6×10^{-3} | 1.3 | 7.5 | 2.3×10^7 |
| 9 | 150 | 700 | 3×10^{-7} | 0.96 | 3.3 | 2.8×10^8 |
| 10 | 150 | 850 | 3×10^{-7} | 0.89 | 3.2 | 3.0×10^8 |
| 11 | 150 | 1000 | 3×10^{-7} | 0.81 | 3.1 | 3.2×10^8 |
| *12 | 150 | 1100 | 3×10^{-7} | 0.38 | 2.6 | 5.8×10^8 |
| *13 | 300 | 900 | 3×10^{-7} | 0.42 | 2.4 | 3.1×10^7 |

【0041】表2から明らかなように、多孔性焼結体を作成するのに使用するチタン金属粉末の平均粒径は150 μ m以下であることが望ましい。これより大きな平均粒径を持つ粉末では焼結体の表面積が小さくなり、得られるコンデンサの静電容量が小さくなり好ましくない。

【0042】また、焼成する際には 1×10^{-4} torr以下の真空度であることが望ましい。これより低い真空度では、焼結の際に金属表面に酸化物等の反応が生じ、 $\tan \delta$ が上昇するために好ましくない。

【0043】さらに、焼成温度は500~1000 $^{\circ}$ Cであることが好ましい。500 $^{\circ}$ Cを下回る低い温度では充分な焼結体が得られにくく、1000 $^{\circ}$ Cを超える場合では焼結体の表面積が小さくなって、得られるコンデンサの静電容量が小さくなり好ましくない。

【0044】なお、本実施例においては、バリウムやストロンチウムのイオン源として水酸化物を用いたが、これに限定されるべきものではなく、pH調整剤についても水酸化ナトリウムに限らず、他の水酸化物、例えば水酸化カリウムや水酸化リチウム等を用いることが可能である。

【0045】また、誘電体膜上に形成する電極も、本実施例で用いた半導体の二酸化マンガンだけでなく、他の導体あるいは半導体、例えば電解液や有機物などを用いてもよい。

【0046】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のコンデンサは、多孔性の焼結体、焼結体の表面の誘電体膜、誘電体膜の表面の導体または半導体、導体または半導体膜と導通する対向電極とを備えて構成されているため、小型で大容量のコンデンサが実現できる。そして、誘電体膜がペロブスカイト型複合酸化物を主成分とするために、単一酸化物に比べて誘電率が大きいものが得られ、より大容量のコンデンサを得ることができる。

【0047】また、その製造方法は、多孔性の焼結体の上に直接誘電体膜を形成することができるため、複雑な製造工程を必要とせず容易に低コストで製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコンデンサの多孔性の焼結体の部分断面図である。

【図2】本発明のコンデンサの断面図である。

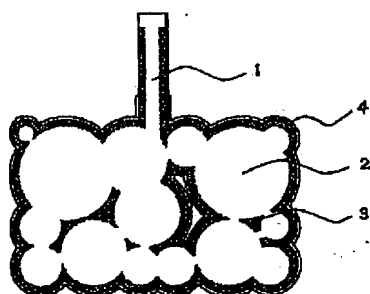
【図3】多孔性の焼結体に誘電体膜を形成する装置の概略図である。

【符号の説明】

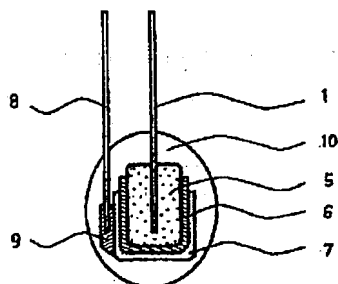
- 1 チタンワイヤー
- 2 多孔性の焼結体
- 3 誘電体膜

- 4 導体または半導体からなる電極
- 5 コンデンサ素子
- 6 グラファイト層
- 7 銀電極層
- 8 リード線
- 9 はんだ
- 10 外装樹脂

【図1】



【図2】



【図3】

